

46-  
46-  
  
This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



120144

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類は下記の出願書類の謄本に相違ないことを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      1 9 8 7 年 3 月 2 5 日  
Date of Application:

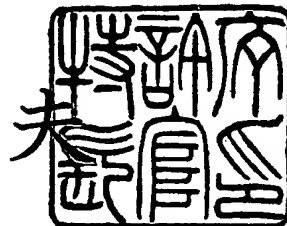
出 願 番 号      昭和 6 2 年特許願第 7 2 4 8 1 号  
Application Number:

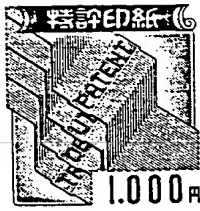
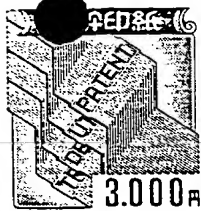
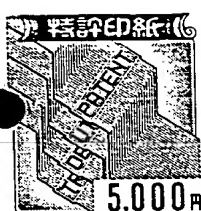
出 願      人      株式会社半導体エネルギー研究所  
Applicant(s):

1 9 8 7 年 1 0 月   2   日

特許庁長官  
Director-General,  
Patent Office

小川邦夫





## 特 許 原 頁 (A)

昭和62年 3 月 25 日

特許庁長官 殿

### 1. 発明の名称

チョウデンドウ  
超電導セラミックス

### 2. 発明者

住所 カ ナ ガワケンアツギ シ ハ セ バンチ  
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地

カブシキガイシャハンドウタイ ケンキュウジョ ナイ  
株式会社半導体エネルギー研究所 内

氏名 ヤマ ザキ シュン ベイ  
山 崎 舜 平

### 3. 特許出願人

住所 カ ナ ガワケンアツギ シ ハ セ バンチ  
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地

カブシキガイシャハンドウタイ ケンキュウジョ  
名称 株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 ヤマ ザキ シュン ベイ  
山 崎 舜 平

### 4. 添付書類の目録

- |          |     |
|----------|-----|
| (1) 明細書  | 1 通 |
| (2) 願書副本 | 1 通 |

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

超電導セラミックス

### 2. 特許請求の範囲

$(A_{1-x} B_x) y Cu_z O_w \cdot (A'_{1-x'} B'_{x'}) y' Cu_{z'} O_{w'}$ ,  
 $x, x' = 0 \sim 1, y, y' = 2.0 \sim 4.0$  好ましくは  
 $2.5 \sim 3.5, z, z' = 1.0 \sim 4.0$  好ましくは  $1.5$   
 $\sim 3.5, w, w' = 4.0 \sim 10.0$  好ましくは  $6 \sim 8$  を  
有し、A および A' は Y (イットリウム), Gd  
(ガドリニウム), Yb (イッテルビウム),  
Eu (ユーロピウム), Tb (テルビウム), Dy (ジ  
スプロシウム), Ho (ホルミウム), Er (エルビ  
ウム), Tm (ツリウム), Lu (ルテチウム), Sc  
(スカンジウム) およびその他のランタノイ  
ドより選ばれた少なくとも 2 種類の元素より  
なり、B および B' は Ra (ラジウム), Ba (バ  
リウム), Sr (ストロンチウム), Ca (カル  
シウム), Mg (マグネシウム), Be (ベリリ  
ウム) より選ばれた少なくとも 2 種類の材  
料の元素よりなる超電導性を有するセラミッ

クス材料であることを特徴とする超電導セラミックス。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 「発明の利用分野」

本発明は酸化物セラミック系超電導材料に関する。

本発明は新型の超電導を呈する材料に関する。

#### 「従来 of 技術」

従来、超電子材料は、水銀、鉛等の元素、NbN, Nb<sub>3</sub>Ge, Nb<sub>3</sub>Ga 等の合金またはNb<sub>3</sub>(Al<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>) 等の三元素化合物よりなる金属材料が用いられている。しかしこれらのT<sub>c</sub>(超電導臨界温度) オンセットは25K までであった。

他方、近年、セラミック系の超電導材料が注目されている。この材料は最初IBM のチューリッヒ研究所よりBa-La-Cu-O( バラクオ) 系酸化物高温超電導体として報告され、さらにLSCO( 第二銅酸-ランタノーストロニウム) として知られてきた。これらは(A<sub>1-x</sub> B<sub>x</sub>)<sub>y</sub>CuO<sub>z</sub>, x = 0.01 ~ 0.3, y = 1.3 ~ 2.2, z = 2.0 ~ 4.5 におけるA, Bとし

て、それぞれ1種類の元素を用いるのみであるため、Tcオンセットが30Kしか得られなかった。

#### 「従来の問題点」

しかし、これら酸化物セラミックスの超電導の可能性はペルブスカイト型の構造を利用しているもので、そのTcも30Kがその限界であった。

このため、このTco(電気抵抗が零または実質的に零になる温度)をさらに高くし、望むべくは液体窒素温度(77K)またはそれ以上で動作せしめることが強く求められていた。

#### 「問題を解決すべき手段」

本発明は、かかる高温で超電導を呈するべく、 $K_2NiF_4$ 型を構成すべき素材を探し求めた。その結果、Tcオンセット(超電導現象が一部において観察され始める温度)も50~107Kにまで向上させ得ることが明らかになった。

本発明の超電導性セラミックスは $(A_{1-x}B_x)yCu_zO_w$   
・ $(A'_{1-x'}B'_{x'})y'Cu_{z'}O_{w'}$ ;  $x, x' = 0 \sim 1$ ,  $y, y' =$   
2.0 ~ 4.0 好ましくは2.5 ~ 3.5,  $z, z' = 1.0 \sim$   
4.0 好ましくは1.5 ~ 3.5,  $w, w' = 4.0 \sim 10.0$  好ま

しくは  $6 \sim 8$ ,  $(A_{1-x} B_x)_y CuO_z$   $x = 0.01 \sim 0.3$ ,  $y = 1.3 \sim 2.2$ ,  $z = 2.0 \sim 4.5$  で一般的に示し得るものである。A はイットリウム族より選ばれた元素およびその他のランタノイドより選ばれた元素のうちの少なくとも 2 種類を用いている。イットリウム族とは理化学辞典(岩波書店 1963 年 4 月 1 日発行)によれば、Y(イットリウム), Ga(ガリウム), Yb(イッテルビウム), Eu(ユーロピウム), Tb(テルビウム), Dy(ジスプロシウム), Ho(ホルミウム), Er(エルビウム), Tm(ツリウム), Lu(ルテチウム), Sc(スカンジウム) およびその他のランタノイドを用いる。

また B, B' は Ra(ラジウム), Ba(バリウム), Sr(ストロンチウム), Ca(カルシウム), Mg(マグネシウム), Be(ベリリウム) より選ばれた元素のうち少なくとも 2 種類を用いている。

本発明は銅を層構造とせしめ、これを 1 分子内で 1 層またはそれを対称構造の 2 層構造とし、この層の最外核電子の電子の軌道により超電導を呈せしめ得るモデルを前提としている。このため、

新構造を前提としている。

かかる構造においては、銅の6ヶの原子をより層構造とせしめ、この層をキャリアが移動しやすくするため、本発明構造における  $(A_{1-x} B_x)_y Cu_z O_w \cdot (A'_{1-x'} B'_{x'})_{y'} Cu_{z'} O_{w'}$  における A, B の選ばれる元素が重要である。特に A の元素をイットリウム族の元素またはランタノイドの元素、一般には元素用周期律表 III, a の族である。本発明は、その元素のうちの少なくとも2種類を用いている。さらに本発明は B, B' として元素周期律表における II a 族である Ra (ラジウム), Ba (バリウム), Sr (ストロンチウム), Ca (カルシウム), Mg (マグネシウム), Be (ベリリウム) より選ばれた元素のうちの少なくとも2種類を用いている。かくすることにより、A, A', B, B' に対し、単に1つのみの元素を用いるこれまでの構造に比べて、多結晶を呈する1つの結晶粒を大きくでき、ひいてはその結晶粒界でのバリアをより消失させ得る構成とせしめた。その結果、Tc オンセットをさらに高くさせ得る。そしてその理想は単結晶構造で



ある。

本発明は出発材料の酸化物または炭酸化物を混合し、一度加圧して、出発材料の酸化物または炭酸化物により  $(A_{1-x} B_x)_y Cu_z O_w \cdot (A'_{1-x'} B'_{x'})_{y'} Cu_{z'} O_{w'}$  型の分子を作り得る。

さらにこれを微粉末化し、再び加圧してタブレット化し、本焼成をする工程を有せしめている。

#### 「作用」

本発明の新型構造のセラミック超電導素材はきわめて簡単に作ることができる。特にこれらはその出発材料として3Nまたは4Nの純度の酸化物または炭酸化物を用い、これをボールミルを用いて微粉末に粉碎し、混合する。すると、化学量論的に  $(A_{1-x} B_x)_y Cu_z O_w \cdot (A'_{1-x'} B'_{x'})_{y'} Cu_{z'} O_{w'}$  における  $A, A', B, B'$  および  $x, x', y, y', z, z', w, w'$  のそれぞれの値を任意に変更、制御することができる。

本発明においては、かかる超電導材料を作るのに特に高価な設備を用いなくともよいという他の特徴も有する。

以下に実施例に従い、本発明を記す。

### 「実施例 1」

本発明の実施例として、AとしてY、A'としてYb、BとしてBa、B'としてCaを用いた。

出発材料はYおよびYb化合物として酸化イットリウム( $Y_2O_3$ )、酸化イッテルビウム( $Yb_2O_3$ )、Ba化合物として $BaCO_3$ 、Ca化合物として $CaCO_3$ 、銅化合物としてCuOを用いた。これらは高純度化学工業株式会社より入手し、純度は99.95%またはそれ以上の微粉末を用い、 $x = 0.33$  (A:B=1:2),  $x' = 0.66$  (A:B=2:1),  $y = 1.0$ ,  $y' = 1.0$ ,  $z, z' = 6 \sim 8$  となるべく選んだ。またA, A'であるYとYbとの比を1:1, 1:2, 1:5 さらにB, B'であるBaおよびCaを1:1とした。

これらを十分乳鉢で混合しカプセルに封入し、 $3\text{ Kg/cm}^2$ の荷重を加えてタブレット化(大きさ $10\text{ mm } \phi \times 3\text{ mm}$ )した。さらに酸化性雰囲気、例えば大気中で500 ~ 1000℃、例えば700℃で8時間加熱酸化をした。この工程を仮焼成とした。

次にこれを粉碎し、乳鉢で混合した。そしてその粉末の平均粉半径が $10\text{ }\mu\text{ m}$ 以下の大きさとなる

ようにした。

さらにこれをカプセルに封入し $50\text{Kg/cm}^2$ の圧力でタブレットに加圧して成型した。この加圧と同時に $300 \sim 800$  °に加熱してホットプレス方式とした。

次に $500 \sim 1000$  °、例えば $900$  °の酸化物雰囲気、例えば大気中で酸化して、本焼成を $10 \sim 50$  時間、例えば $15$  時間行った。

このタブレットはペルプスカイド構造が主として観察されるが、新型構造も同時に観察された。

次にこの試料を酸素を少なくさせた $\text{O}_2\text{-Ar}$  中で加熱( $600 \sim 1100$  °,  $3 \sim 30$  時間、例えば $800$  °、 $20$  時間) して、還元させた。

この試料を用いて固有抵抗と温度との関係を調べた。すると最高温度が得られたものとしての $T_c$  オンセットとして $107\text{K}$  ,  $T_{c0}$  として $101\text{K}$  を観察することができた。

#### 〔実施例 2〕

この実施例として、AとしてYb、A'としてYを $x:x' = 1:1$  でその酸化物を混合した。BとしてBa、

B'としてSrを用い $y:y' = 1:1$ とした。出発材料は酸化ガドリウムおよび酸化イットリウムを、Baとして $BaCO_3$ 、Srとして $Sr_2O_3$ 、また銅化合物として $CuO$ を用いた。その他は実施例1と同様である。

Tcオンセットとして104K、 $T_{co}$ として84Kを得ることができた。

### 「実施例3」

実施例1において、A、A'としてY、Ybに加えA'として $Nb_2O_5$ を20～30%加えた。するとTcオンセットをさらに3～5Kも向上させることができた。

本発明において、イットリウム族(Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc,)の元素およびその他のランタノイドを酸化物または炭酸化物とし、それらを出発材料として用いて複合材料セラミックスとしても有効である。特にこれらより選ばれた材料を $(A_{1-x}B_x)_yCu_zO_w \cdot (A'_{1-x'}B'_{x'})_{y'}Cu_{z'}O_{w'}$ で示される一般式のAの一部に加えることはTcをさらに5～10Kも向上させ得る効果があった。

本発明はその他の材料であるBとして、Sr, Ca

を用い得る。その概要は実施例 1 と概略同様である。

### 「効果」

本発明により、これまでまったく不可能とされていたセラミック超電導体を作ることができるようになった。

本発明において仮焼成をした後に微粉末化する工程により、初期状態でのそれぞれの出発材料の化合物を到達材料、即ち  $(A_{1-x} B_x)_y Cu_z O_w \cdot (A'_{1-x'} B'^x)_y' Cu_{z'} O_{w'}$  で示される材料を含む化合物とするものである。

さらにこの到達材料の化合物における分子構造内で銅の層構造をよりさせやすくするため、原子周期律表における II a、III a の元素を複数個混合させた。かくして最終完成化合物中に、ボイド等の空穴の存在をより除去することができ、ひいては  $T_c$  オンセット、 $T_{co}$  をより高温化できるものと推定される。

また本発明の分子式で示される超電導セラミックスはその超電導の推定メカニズムとして、銅の

酸化物が構造において層構造を有し、その層構造も一分子内で一層または2層構成を有し、その層内をキャリアが超電導をしているものと推定される。

本発明の実施例は、タブレットにしたものである。しかしタブレットにするのではなく、仮焼成または本焼成の後の粉末を溶媒にとかし、基板等にその溶液をコーティングをし、これを酸化性雰囲気中で焼成し、さらにその後還元性雰囲気中で本焼成をすることによって、薄膜の超電導セラミックスとすることも可能である。

本発明により超電導体を容易に低価格で作ることができるようになった。

特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山 崎 舜 平